

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-245857

(43)Date of publication of application : 24.09.1993

(51)Int.CI.

B29C 41/12  
 B29C 41/46  
 B29C 55/02  
 // G02B 5/30  
 B29K 29:00  
 B29L 7:00

(21)Application number : 04-046540

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 04.03.1992

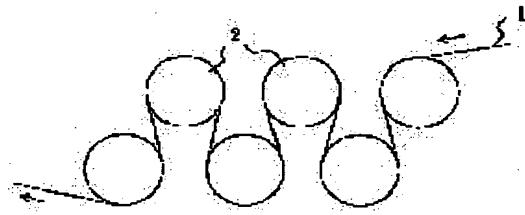
(72)Inventor : TANAKA NOBUO

## (54) POLYVINYL ALCOHOL TYPE FILM AND POLARIZING FILM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently produce a polyvinyl alcohol type film suitable for the formation of a polarizing film excellent in both of polarizing characteristics and durability.

CONSTITUTION: A polyvinyl alcohol(PVA) type film wherein a product of hot water cutting temp. and a wt. swelling degree is 13000 or more, that is, a PVA type resin solution film is subjected to drying treatment while the surface and rear thereof are alternately brought into contact with a plurality of rotary heating rolls to continuously obtain a PVA type film with moisture content of 2--15wt.% and this film is treated at temp. higher than the drying temp. to produce a PVA type film. A polarizing film is composed of this film.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3283563

[Date of registration] 01.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-245857

(43)公開日 平成5年(1993)9月24日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 29 C 41/12		7016-4F		
41/46		7016-4F		
55/02		7258-4F		
// G 02 B 5/30		9018-2K		
B 29 K 29:00				

審査請求 未請求 請求項の数3(全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-46540	(71)出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22)出願日	平成4年(1992)3月4日	(72)発明者	田中 信雄 大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号 株式会社クラレ内
		(74)代理人	弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】 ポリビニルアルコール系フィルム及び偏光膜

## (57)【要約】

【目的】 優れた偏光特性と耐久性とを併せもつ偏光膜の作成に適したポリビニルアルコール系フィルム、このものを効率よく製造する方法及び該フィルムからなる偏光膜を開発すること。

【構成】 熱水切断温度と重量膨潤度との積が13000以上であるポリビニルアルコール(PVA)系フィルム、PVA系樹脂溶液膜を、その表面と裏面とを複数の回転加熱ロールに交互に接触させながら乾燥処理して、水分率が2~15重量%のPVA系フィルムを連続的に製膜し、次いで乾燥温度より高い温度で処理することにより、前記PVA系フィルムを製造する方法、及び該フィルムからなる偏光膜。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 热水切断温度T (°C) と重量膨潤度W (%)との積T×W (°C·%) が13000以上であることを特徴とするポリビニルアルコール系フィルム。

【請求項2】 ポリビニルアルコール系樹脂水溶液膜を、その表面及び裏面を複数の回転加熱ロールに接触させながら乾燥処理して、水分率が2~15重量%のポリビニルアルコール系フィルムを連続的に製膜し、次いで乾燥温度より高い温度で熱処理することを特徴とする請求項1記載のポリビニルアルコール系フィルムの製造方法。

【請求項3】 請求項1記載のポリビニルアルコール系フィルムからなる偏光膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規なポリビニルアルコール系フィルム及び偏光膜に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、偏光性能と耐久性に優れた偏光フィルムの作成に適したポリビニルアルコール系フィルム、このフィルムを効率よく製造する方法及び該ポリビニルアルコール系フィルムからなる偏光性能と耐久性に優れた偏光膜に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、ポリビニルアルコールフィルムは、通常金属加熱ロールを使用し、実質上完全乾燥することにより作成されている。このような方法で得られるフィルムは、全厚みにわたって均質な物性を有するため、多くの用途において、形状安定性に優れたポリビニルアルコールフィルムとして利用されており、そしてその用途の一つとして偏光膜が知られている。該偏光膜は光の透過および遮蔽機能を有し、光のスイッチング機能をもつ液晶とともに液晶ディスプレイ (LCD) の基本的な構成要素として用いられている。このLCDは、近年、初期の頃の電卓や時計などの小型機器から、ラップトップ型パーソナルコンピューター、ワードプロセッサー、液晶カラーブロジェクター、車載用ナビゲーションシステム、液晶テレビなどの高品位でかつ高信頼性の要求される機器へと拡大してきている。このような状況において、該偏光膜に対しても従来のものより一段と優れた偏光特性と耐久性とを併せもつ偏光膜が要望されている。したがって、このような要望に応えるために、これまで、例えば特殊な染料を用いる方法、有機溶剤溶液をゲル製膜して基材のポリビニルアルコールフィルムを製造する方法などが提案されている。しかしながら、これらの方針においては、染料作製が困難であったり、有機溶剤を使用する場合は安全面や設備保全面で費用が増大\*

$$\text{重量膨潤度W} (\%) = (W1) / (W2) \times 100 \quad \dots \quad (1)$$

また、热水切断温度T (°C) の測定法は次の通りである。すなわち、幅5mm、長さ15cmの試料に0.5g/10μmの重りを取り付けて40°Cの温度の水中に吊

2

\*するのを免れないなどの欠点があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような事情のもとで、優れた偏光特性と耐久性とを併せもつ偏光膜の作成に適したポリビニルアルコール系フィルム、このものを効率よく製造する方法及び該ポリビニルアルコール系フィルムからなる高偏光特性と高耐久性を有する偏光膜を提供することを目的としてなされたものである。

## 10 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、热水切断温度と重量膨潤度との積がある値以上のポリビニルアルコール系フィルムが高偏光特性と高耐久性を有する偏光膜の作成に適していること、及びこのものは、ポリビニルアルコール系樹脂水溶液膜に特定の乾燥処理及び熱処理を順次施すことにより効率よく製造しうることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

## 20 【0005】

すなわち、本発明は、热水切断温度T (°C) と重量膨潤度W (%)との積T×W (°C·%) が13000以上であることを特徴とするポリビニルアルコール系フィルムを提供すると共に、このポリビニルアルコール系フィルムからなる偏光膜を提供するものである。また、本発明に従えば、前記ポリビニルアルコール系フィルムは、ポリビニルアルコール系樹脂水溶液膜を、その表面及び裏面を複数の回転加熱ロールに接触させながら乾燥処理して、水分率が2~15重量%のポリビニルアルコール系フィルムを連続的に製膜し、次いで乾燥温度より高い温度で熱処理することにより製造することができる。

## 30 【0006】

本発明のポリビニルアルコール系フィルム(以下、ポリビニルアルコールをPVA、ポリビニルアルコール系フィルムをPVA系フィルムと略称する)は、热水切断温度T (°C) と重量膨潤度W (%)との積T×W (°C·%) が13000以上、好ましくは14000以上、より好ましくは15000以上であることが必要である。このT×Wの値が13000未満では、偏光膜にした際に高偏光特性又は高耐久性あるいはその両方の特性を十分に発現できないおそれがある。ここでいう重量膨潤度W (%)の測定法は次の通りである。すなわち、試料フィルム3gを約3mm幅に裁断し、30°Cの温水に15分間浸漬後、300rpmで5分間遠心脱水した後の試料重量を(W1)、それを105°Cで16時間乾燥した後の試料重量を(W2)とすると、重量膨潤度W (%)は次式により求められる。

り下げ、その後水温を3°C/分の速度で昇温し、試料が切断する際の温水温度を、热水切断温度T (°C) として求める。

【0007】前記PVA系フィルムは、本発明の方法によると、まずPVA系樹脂水溶液膜を、その表面及び裏面を複数の回転加熱ロールに接触（好ましくは、表面及び裏面を交互に回転加熱ロールに接触）させながら、通常は60～140°C、好ましくは70～120°Cで乾燥処理して、PVA系フィルムを連続的に製膜し、このPVA系フィルムの水分率が2～15重量%、好ましくは3～10重量%となった時点で、このものを乾燥温度より高い温度にて熱処理することにより、容易に製造することができる。つまりこの方法によれば、得られるPVA系フィルムの水分率が2～15重量%の範囲になるまで乾燥を行い、その後は温度を上昇させて熱処理することとなる。ここで、熱処理温度は、乾燥温度より高い温度であれば特に制限はなく、様々な状況に応じて適宜選定すればよいか、通常は80～140°C、好ましくは100～130°Cである。またこの際、装置としては様々なものが使用可能であるが、一般には回転加熱ロールを2本以上、通常2～30本有する乾燥装置とそれに直結した熱処理装置が用いられる。該回転加熱ロールは、その周囲を熱風チャンバーで覆い、ロール加熱と熱風加熱を併用すると、乾燥効果が向上し有利である。また、該回転加熱ロールの代わりに回転加熱ベルトを使用することができ、一方、乾燥装置に直結した熱処理装置としては、通常加熱ロールや熱風炉などが使用される。

【0008】次に、本発明のPVA系フィルムを製造する好適な態様の一例について説明すると、まず流延キャスト法や押出キャスト法などの公知の方法によって第一回転加熱ロール上にPVA系樹脂水溶液膜を形成させる。このPVA系樹脂水溶液膜は直ちに乾燥処理工程に入り、まずロールに接しない水溶液膜面側の乾燥が先に進行する。次いで、第二ロールへ反転移動させ、この第二ロールでは前記第一ロールとは反対の水溶液膜面側の乾燥が促進される。同様にしてロールを反転する度に、ロールに接しない水溶液膜面側の乾燥が促進され、その結果、両表面層面付近は乾燥が進み、中央部は乾燥が遅れてくる。図1は本発明の方法における乾燥処理工程の一例を示す説明図であって、PVA系樹脂水溶液膜1が、その表面及び裏面を複数の回転ロール2に交互に接させながら乾燥される状態を示している。

【0009】このようにして、該PVA系樹脂水溶液膜（PVA系フィルム）全体の水分率が2～15重量%、好ましくは3～10重量%に達した時点で熱処理工程に入る。この熱処理工程におけるPVA系フィルム温度は、前記乾燥工程におけるPVA系フィルム温度より高くなるように、熱処理時の加熱温度を設定する必要がある。熱処理工程を経るとPVA系フィルムは通常絶乾に達するので、その後調湿処理を施すことにより、所望の水分が付与されたPVA系フィルムが得られる。前記乾燥処理工程から熱処理工程へ移る際のPVA系フィルムの水分率が2重量%未満や15重量%を超える場合は、

いずれも高偏光特性及び高耐久性を有するものが得られず、本発明の目的が達成されない。本発明のPVA系フィルムが高偏光特性を発現する理由は次のように推定される。すなわち、該PVA系フィルムが乾燥工程から熱処理工程へ移る際のフィルム全体（全厚み平均）の水分率は2～15重量%であるが、実状は外表面付近は乾燥が進んでいて水分はほとんどなく、大部分の水分は中央部に偏在している。このようなフィルムが熱処理工程へ入ると、水分率の高い中央部の結晶化は進むが、水分をほとんどもたない外表面付近の結晶化は進まない。その結果、本発明のフィルムは結晶性が低く、したがって重量膨潤度の高い外表面付近と、結晶性が高くて熱水切断温度の高い中央部を有することになり、この結果、PVA系フィルムの重量膨潤度と熱水切断温度との積が高くなつたと推定される。また、このフィルムから偏光膜を作成する際には、外表面付近の優れた染色性、延伸時配向性と、中央部付近の優れた耐熱性すなわち、優れた高温延伸性とが相俟つて、高偏光特性及び高耐久性が発現されるものと推定される。

【0010】このようにして得られたPVA系フィルムを用いて偏光膜を製造するには、公知の方法、例えばPVA系フィルムに染色、延伸、ホウ酸化合物処理等を施したのち、乾燥して偏光膜を作成する方法などを利用することができる。染色は一軸延伸の前、延伸中、延伸後のいずれにおいて施してもよいし、また染料としては、例えばヨウ素-ヨウ化カリウムあるいは二色性染料などを使用することができる。延伸は温水中で行ってもよいし、吸水後のフィルムを空气中で行ってもよく、延伸温度は、通常30°C以上、好ましくは40°C以上、より好ましくは50°C以上が有利である。さらに、ホウ酸化合物処理においては、ホウ酸化合物浴中にヨウ素化合物を混合してもよい。このようにして得られた偏光膜には、通常その両外面に各種の支持体、例えば三酢酸セルロースがラミネートされる。

【0011】本発明において使用できる原料のPVA系樹脂としては、酢酸ビニルを重合して得られるポリ酢酸ビニルをケン化して製造される、いわゆる通常のPVAのほか、不飽和カルボン酸又はその誘導体、不飽和スルホン酸又はその誘導体、炭素数2～30のα-オレフィンなどで約15モル%未満共重合された変性ポリビニルアルコール、あるいはポリビニルホルマール、ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタールや、エチレン単位含量が20モル%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体等を挙げることができる。

【0012】本発明におけるPVA系樹脂としては、重合度が500以上、好ましくは2400以上、より好ましくは4000以上のものが偏光特性及び耐久性に優れているので好適である。また、該PVA系樹脂のケン化度は90モル%以上、好ましくは95モル%以上、より

好ましくは9.8モル%以上であるのが、耐久性に優れ望ましい。本発明におけるPVA系フィルムを作成する際の溶媒としては、水、有機溶剤あるいはこれらの混合物のいずれも使用することができるが、本発明は水単独溶媒系で高偏光特性及び高耐久性のPVA系フィルムが得られる点に特徴があり、当然ながら安全面、経済面で優れる水溶媒の使用が有利である。本発明のPVA系フィルムの厚みは、通常5~150μm、好ましくは30~100μmの範囲で選ばれる。また、該PVA系フィルムには、グリセリンなどの各種のポリオール系可塑剤 <sup>\*10</sup>

$$\text{フィルムの水分率(%)} = (G1 - G2) / G1 \times 100 \quad \dots \text{(II)}$$

により求められる。また、偏光膜製造工程における共通の製造条件などは次の通りである。すなわち、染色浴の染料濃度はヨウ素/ヨウ化カリウム重量比を1/10に固定し、ヨウ素濃度を1~20g/リットルの範囲内で適宜選択して、単体透過率4.3%近辺の偏光膜を採取した。ホウ酸浴のホウ酸濃度は4重量%とし、延伸浴にも※

$$\text{二色性比} = \log(Ts/100 - Ts \times P/10000) / \log(Ts/100 + Ts \times P/10000)$$

で求められる。また、耐久性の評価は、偏光膜の両面にPVA系接着剤を用いて厚さ80μmの三酢酸セルロースを貼り合わせて得た偏光板を、温度60°C、相対湿度(RH)90%の雰囲気下に200時間放置した後の単体透過率及び偏光度を測定して行った。

#### 【0015】実施例1

押出機、ダイ、周囲を熱風炉で覆われた12本の金属回転加熱ロールからなる乾燥装置及び熱風炉式の熱処理装置からなる製膜機を用いて、金属回転加熱ロール温度を70°C、熱風温度を70°C、熱処理装置の熱風温度を20°Cに設定した。重合度1500、けん化度9.9.5モル%のPVA42重量部、水53重量部およびグリセリン5重量部からなるペレットを、第一金属回転加熱ロールにキャストし、図1に示すような乾燥装置及び熱処理装置を連続して行い、膜厚75μmのPVAフィルムを作成した。得られたフィルムの重量膨潤度は210%、熱水切断温度は65°C、したがって重量膨潤度と熱水切断温度との積は13650であった。また、乾燥装置と熱処理装置の中間で採取したフィルムの水分率は4.6重量%であった。次に、このフィルムに染色、延伸、ホウ酸処理及び乾燥を順次施して偏光膜を作成した。延伸が可能な上限の水温(以下、延伸時の上限水温と略記する)35°C、延伸が可能な上限の延伸倍率(以下、上限延伸倍率と略記する)5.4倍の条件にて一軸延伸した。得られた偏光膜の単体透過率は43.3%、偏光度は98.2%、二色性比は37.1で優れた偏光性能を有していた。

#### 【0016】実施例2

実施例1と同じ製膜機を用いて、金属回転加熱ロール温度を90°C、熱風温度を90°C、熱処理装置の熱風温度を120°Cに設定した。重合度4000、けん化度9.9.6モル%のPVA35重量部、水61重量部およびグリ

\*や、ノニオン性、アニオン性、カチオン性の界面活性剤などの添加成分を、所望に応じて適宜添加してもよい。

#### 【0013】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において、フィルムの水分率はフィルムサンプルの乾燥前重量を(G1)、50°Cで16時間真空乾燥後の重量を(G2)とすると、式

$$\dots \text{(II)}$$

※ホウ酸を4重量%濃度になるように添加した。乾燥は50°Cの熱風で行った。

【0014】本発明では偏光性能を表現するのに二色性比を用いた。この二色性比は偏光膜の光線透過率(単体透過率)Ts(%)と偏光度P(%)から式

$$\dots \text{(III)}$$

20 セリン4重量部からなるペレットを、第一金属回転ロールにキャストし、図1に示すような乾燥処理及び熱処理装置を連続して行い、膜厚75μmのPVAフィルムを作成した。得られたフィルムの重量膨潤度は213%、熱水切断温度は70°C、したがって重量膨潤度と熱水切断温度との積は14910であった。また、乾燥装置と熱処理装置の中間で採取したフィルムの水分率は9.5重量%であった。次に、このフィルムに染色、延伸、ホウ酸処理及び乾燥を順次施して偏光膜を作成した。延伸時の上限水温50°C、上限延伸倍率4.9倍の条件にて一軸延伸した。得られた偏光膜の単体透過率は43.7%、偏光度は99.6%、二色性比は46.5で優れた偏光性能を有していた。この偏光膜の耐久性テスト後の単体透過率は47.2%、偏光度は93.5%、二色性比は38.4で優れた耐久性を示した。

#### 【0017】比較例1

実施例1と同じ製膜機を用いて、金属回転加熱ロール温度を70°C、熱風温度を70°C、熱処理装置の熱風温度を150°Cに設定した。実施例1と同じペレットを第一金属回転ロールにキャストし、図1に示すような乾燥処理及び熱処理を連続して行い、膜厚75μmのPVAフィルムを作成した。得られたフィルムの重量膨潤度は165%、熱水切断温度は74°C、したがって重量膨潤度と熱水切断温度との積は12210であった。また、乾燥装置と熱処理装置の中間で採取したフィルムの水分率は4.6重量%であった。次に、このフィルムに染色、延伸、ホウ酸処理及び乾燥を順次施して偏光膜を作成した。延伸時の上限水温50°C、上限延伸倍率4.5倍の条件にて一軸延伸した。得られた偏光膜の単体透過率は44.2%、偏光度は93.6%、二色性比は22.9で偏光性能に劣るものであった。

## 【0018】比較例2

実施例1と同じ製膜機を用いて、金属回転加熱ロール温度を80°C、熱風温度を80°C、熱処理装置の熱風温度を120°Cに設定した。実施例1と同じペレットを第一金属回転ロールにキャストし、図1に示すような乾燥処理及び熱処理を連続して行い、膜厚7.5μmのPVAフィルムを作成した。得られたフィルムの重量膨潤度は21.2%、熱水切断温度は60°C、したがって重量膨潤度と熱水切断温度との積は12720であった。また、乾燥装置と熱処理装置の中間で採取したフィルムの水分率は1.2重量%であった。次に、このフィルムに染色、延伸、ホウ酸処理及び乾燥を順次施して偏光膜を作成した。延伸時の上限水温30°C、上限延伸倍率4.7倍の条件にて一軸延伸した。得られた偏光膜の単体透過率は42.7%、偏光度は92.1%、二色性比は17.1で偏光性能に劣るものであった。

## 【0019】比較例3

実施例1と同じ製膜機を用いて、金属回転加熱ロール温度を55°C、熱風温度を55°C、熱処理装置の熱風温度を120°Cに設定した。実施例1と同じペレットを第一金属回転ロールにキャストし、図1に示すような乾燥処理及び熱処理を連続して行い、膜厚7.5μmのPVAフィルムを作成した。得られたフィルムの重量膨潤度は18.2%、熱水切断温度は66°C、したがって重量膨潤度と熱水切断温度との積は12012であった。また、乾燥装置と熱処理装置の中間で採取したフィルムの水分率は17.2重量%であった。次に、このフィルムに染色、延伸、ホウ酸処理及び乾燥を順次施して偏光膜を作成した。延伸時の上限水温35°C、上限延伸倍率4.5倍の条件にて一軸延伸した。得られた偏光膜の単体透過率は43.0%、偏光度は94.3%、二色性比は20.6で偏光性\*

\*能に劣るものであった。

## 【0020】比較例4

実施例1と同じ製膜機を用いて、金属回転加熱ロール温度を90°C、熱風温度を90°Cに設定し、実施例2と同じペレット用いてキャストし、乾燥のみを行って膜厚7.5μmの未熱処理PVAフィルムを得た。このフィルムの水分率は9.5重量%であった。このフィルムを1日間放置後、実施例1と同じ熱処理装置を用いて、熱処理を行い熱処理のみPVAフィルムを得た。得られたフィルムの重量膨潤度は17.5%、熱水切断温度は71°C、したがって重量膨潤度と熱水切断温度との積は12425であった。次に、このフィルムに染色、延伸、ホウ酸処理及び乾燥を順次施して偏光膜を作成した。延伸時の上限水温50°C、上限延伸倍率4.5倍の条件にて一軸延伸した。得られた偏光膜の単体透過率は43.8%、偏光度は94.5%、二色性比は22.3で偏光性能に劣るものであった。

## 【0021】

【発明の効果】本発明のPVA系フィルムを用いて作成した偏光膜は、偏光特性及び耐久性に極めて優れており、例えばパソコン用コンピューター、ワードプロセッサー、テレビ用など、従来の偏光膜以上の特性が要求されるLCD分野にも十分適用できる。また、本発明の方法によると、前記の優れた特性を有する偏光膜を与えるPVA系フィルムを効率よく製造することができる。

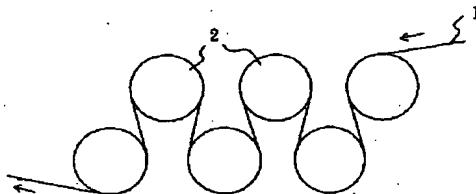
## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法における乾燥処理工程の一例を示す説明図である。

## 【符号の説明】

30 1 PVA系樹脂水溶液膜  
2 回転加熱ロール

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.C1.

B29L 7:00

識別記号 庁内整理番号

4F

F I

技術表示箇所